

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001404

International filing date: 01 February 2005 (01.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-218686
Filing date: 27 July 2004 (27.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.2.2005

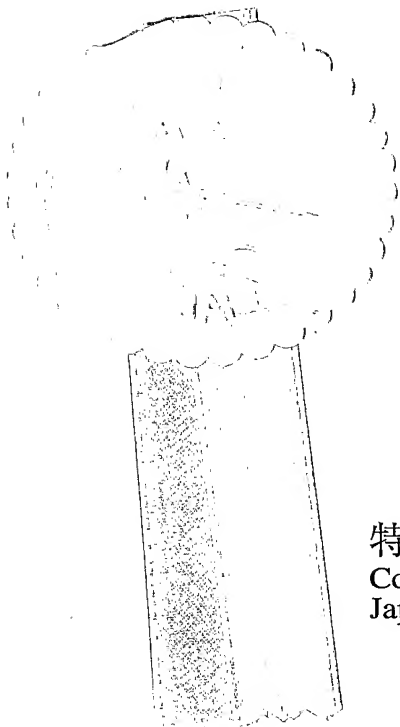
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 7 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 1 8 6 8 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 2 1 8 6 8 6]

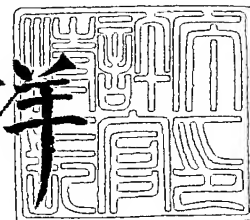
出 願 人 出 光 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



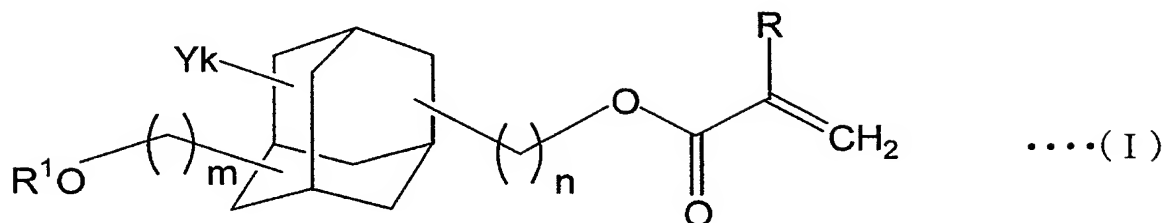
【書類名】 特許願
【整理番号】 IP5604K
【提出日】 平成16年 7月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 13/615
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 畠山 直良
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 田中 慎司
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 66626
 【出願日】 平成16年 3月10日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000936
 【包括委任状番号】 0000758

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。R¹は炭素数1～10のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0又は1の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

【請求項 2】

Y以外の置換基が橋頭位に存在するものである請求項1記載のアダマンタン誘導体。

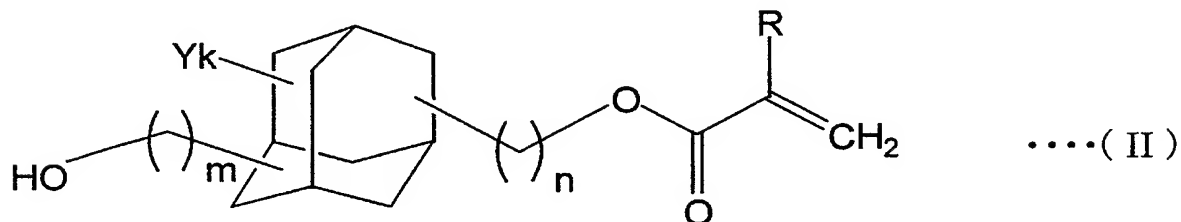
【請求項 3】

R¹が、Oに隣接する第3級の炭素を有するものである請求項1又は2に記載のアダマンタン誘導体。

【請求項 4】

一般式 (II)

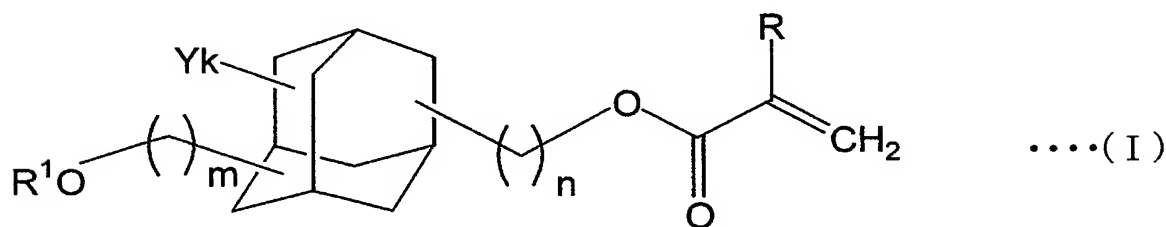
【化 2】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0又は1の整数を示す。)

で表されるアダマンタン化合物のアルコール体を、アルカンスルホニルオキシ体に誘導し、次いで、アルコールと反応させることを特徴とする、一般式 (I)

【化 3】



(式中、R、Y、R¹、k、m及びnは前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項 5】

一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物のアルコール体が、3-ヒドロキシアダマンチル (メタ) アクリレートである請求項 4 記載のアダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項 6】

アルコールが、第 3 級アルコールである請求項 4 又は 5 に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】アダマンタン誘導体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアルコキシ基置換アダマンチル（メタ）アクリレート類及びこのものを効率よく製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高性能工業材料の原料などとして有用であることが知られている。例えば光学特性や耐熱性を有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

また、アダマンタンエステル類を、その酸感应性、ドライエッチング耐性、紫外線透過性などを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている（例えば、特許文献3参照）。

一方、近年、半導体素子の微細化が進むに伴い、その製造におけるリソグラフィ工程において、さらなる微細化が要求されており、したがって、KrF、ArFあるいはF₂エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応したフォトレジスト材料を用いて、微細パターンを形成させる方法が種々検討されている。そして、前記エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応できる新しいフォトレジスト材料の出現が望まれている。従来、シリコン基板の密着性向上の目的で、水酸基を導入したモノマーは知られているが（例えば、特許文献4参照）、これまで知られていない機能性官能基をもったフォトレジスト材料が望まれている。

【0003】

【特許文献1】特開平6-305044号公報

【特許文献2】特開平9-302077号公報

【特許文献3】特開平4-39665号公報

【特許文献4】特開昭63-33350号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らは、このような状況下で、新規なメタンスルホニルオキシ置換アダマンチル（メタ）アクリレートを見出した（特願2004-29034号明細書）。しかし、該メタンスルホニルオキシ置換アダマンチル（メタ）アクリレートを中間体として、さらなる新規化合物の期待があった。

本発明は、このような状況下でなされたもので、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

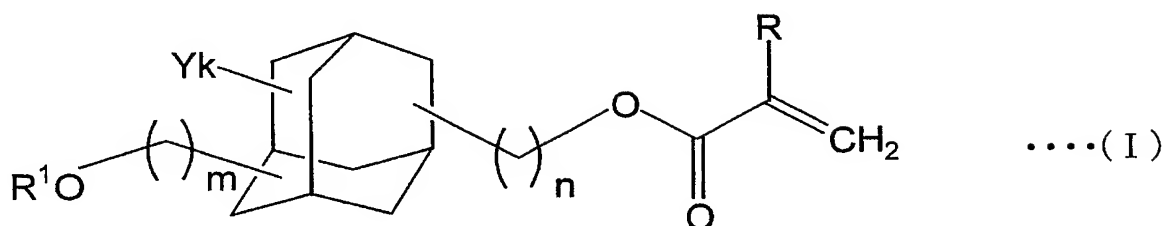
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するアルコキシ置換アダマンチル（メタ）アクリレート類は、新規な化合物であって、その目的に適合し得ること、そしてこれらの化合物は、対応するアダマンチル基を有するアルコール体を原料として反応させることにより、効率よく製造し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基いて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

【0006】

【化1】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。R¹は炭素数1～10のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0又は1の整数を示す。)

【0007】

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体、

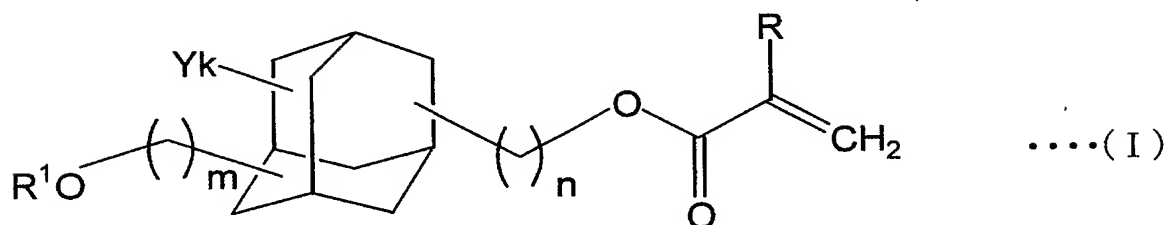
(2) Y以外の置換基が橋頭位に存在するものである上記(1)記載のアダマンタン誘導体、

(3) R¹が、Oに隣接する第3級の炭素を有するものである上記(1)又は(2)に記載のアダマンタン誘導体、

(4) 一般式(II)

【0008】

【化2】



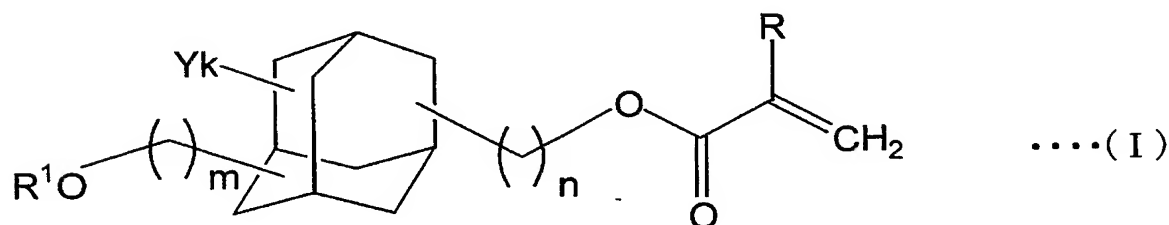
(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0又は1の整数を示す。)

【0009】

で表されるアダマンタン化合物のアルコール体を、アルカンスルホニルオキシ体に誘導し、次いで、アルコールと反応させることを特徴とする、一般式(I)

【0010】

【化3】



(式中、R、Y、R¹、k、m及びnは前記に同じである。)

【0011】

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法、

(5) 一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物のアルコール体が、3-ヒドロキシアダマンチル (メタ) アクリレートである上記 (4) 記載のアダマンタン誘導体の製造方法、及び

(6) アルコールが、第3級アルコールである上記 (4) 又は (5) に記載のアダマンタン誘導体の製造方法、を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明のアダマンタン誘導体は、新規なアルコキシ基置換アダマンチル (メタ) アクリレート類であって、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用であり、露光後の表面荒れ (LER: レジストの側面にできる凹凸、LWR: 配線を真上から見た場合のうねり) 及びPEB (露光によって発生した酸を、拡散させるための熱処理) の温度依存性等の改善効果が期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

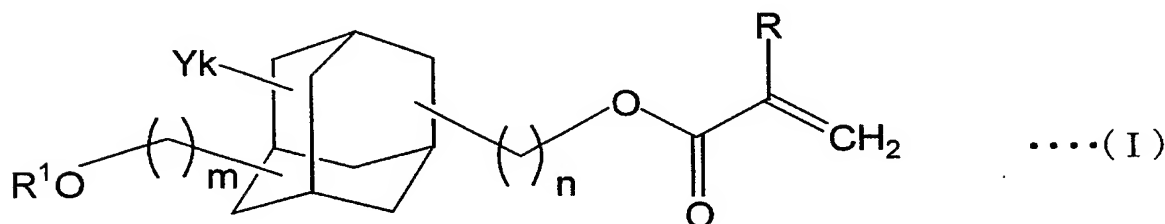
【0013】

本発明のアダマンタン誘導体は、一般式 (I) で表される化合物であり、新規な化合物である。以下、化合物及びそれらの製造方法について説明する。

まず、本発明の化合物は、一般式 (I)

【0014】

【化4】



【0015】

で表される構造を有するアルコキシ基置換アダマンチル (メタ) アクリレート類である。

上記一般式 (I) において、R は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Y は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は 2 つの Y が一緒になって形成された =O を示す。ここで、複数の Y は同じでもよく、異なってもよい。R¹ は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでもよい。k は 0 ~ 14 の整数を示し、m、n は独立に、0 又は 1 の整数を示す。

上記において、Y、R¹ における炭素数 1 ~ 10 のアルキル基として、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基を挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状いずれでもよい。このアルキル基は、ハロゲン原子、水酸基等によって置換されたものであってもよい。また、R¹ はシクロアルキル基をも示す。R¹ のアルキル基又はシクロアルキル基が、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含むものであると、上記 LER がより改善される。R¹ として、具体的には、下記のものを挙げることができる。

【0016】

第1級炭素と結合しているものとして、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、3-メチル-1-ブチル基、2-メチル-1-ブチル基、2,2-ジメチル-1-ブチル基、3,3-ジメチル-1-ブチル基、シクロヘキシルメチル基、1-アダマンチルメチル基、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル基、2

ーヒドロキシー1-エチル基、2-クロロ-1-エチル基等を挙げることができる。

【0017】

第2級炭素と結合しているものとして、2-プロピル基、2-ブチル基、2-ペンチル基、3-メチル-2-ブチル基、3, 3-ジメチル-2-ブチル基、シクロヘキシル基、2-アダマンチル基、4-オキソ-2-アダマンチル基、1-メトキシ-2-プロピル基等を挙げることができる。

第3級炭素と結合しているものとして、2-メチル-2-プロピル基 (tert-ブチル基)、2-メチル-2-ブチル基 (tert-ペンチル基)、2, 3-ジメチル-2-ブチル基 (tert-ヘキシル基)、1-アダマンチル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、パーフルオロ-1-アダマンチル基、パーフルオロ-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基等を挙げることができる。

【0018】

新規物質としての利用価値の点で、R¹はOに隣接する第3級炭素を有するものが好ましく、中でも、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基が好ましい。また、Y以外の置換基は橋頭位に存在するものが好ましい。

Yにおけるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

【0019】

前記一般式 (I) で表される特に好ましい化合物として、例えば、3-tert-ペンチルオキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-tert-ブチルオキシ-1-アダマンチル アクリレート、3-tert-ペンチルオキシ-1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-tert-ヘキシルオキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-tert-ペンチルオキシメチル-1-アダマンチルメチル メタクリレート、3-tert-ブチルオキシメチル-1-アダマンチルメチル アクリレート、3-tert-ペンチルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-tert-ブチルオキシ-パーフルオロ-1-アダマンチル メタクリレート、3-tert-ペンチルオキシ-パーフルオロ-1-アダマンチル アクリレートなどを挙げることができる。

【0020】

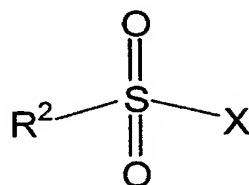
次に、上記本発明のアダマンタン誘導体好ましい製造方法について説明する。

上記本発明のアダマンタン誘導体は、前記一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物のアルコール体を、アルカンスルホニルオキシ体に誘導し、次いで、アルコールと反応させて得られる。その他、予めエーテル化した後、最後に (メタ) アクリレート化することもできる。

すなわち、前記一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物のアルコール体を下記一般式 (III)

【0021】

【化5】



....(III)

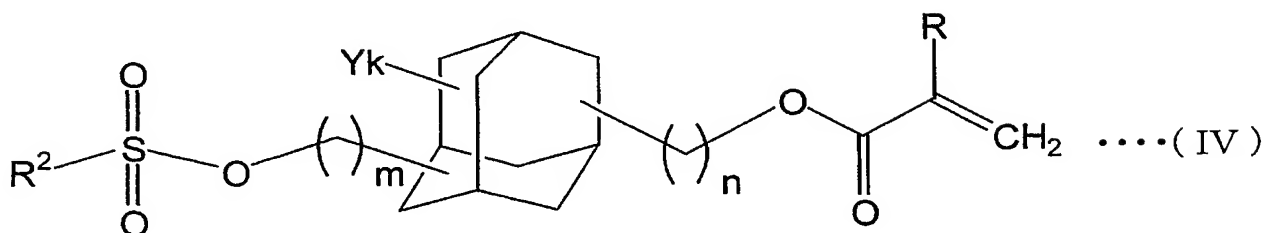
(式中、R²は炭素数1～3のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

【0022】

で表されるアルカンスルホニルハライドと反応させて、下記一般式 (IV)

【0023】

【化6】



(式中、R、Y、R²、k、m及びnは前記に同じである。)

【0024】

で表されるアルカンスルホニルオキシ体を得る工程（第1工程：スルホニル化工程）と、該アルカンスルホニルオキシ体を下記一般式（V）



(式中、R¹は前記に同じである。)

で表されるアルコールと反応させて目的のアダマンタン誘導体得る工程（第2工程：エーテル化工程）

からなり順に説明する。

【0025】

(1) 第1工程（スルホニル化工程）

原料の一般式 (II) で表されるアダマンタン化合物のアルコール体として、例えば、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル メタクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル アクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-ヒドロキシーパーフルオロ-1-アダマンチル メタクリレート、3-ヒドロキシーパーフルオロ-1-アダマンチル アクリレートなどのヒドロキシル基含有アダマンチル（メタ）アクリレート類を挙げることができる。次に、一般式 (III) において、R²としてメチル基、エチル基、プロピル基を挙げることができるが、メチル基が好ましく、アルカンスルホニルハライドとして、一般にメタンスルホニルクロライドが使用される。両者の仕込み比は、前者1モルに対して後者が1～1.5モルの範囲が好ましい。

【0026】

この反応において、一般に触媒として塩基が使用され、必要により溶媒が使用される。

塩基として、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリン、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノネン-5 (DBN)、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデセン-7 (DBU)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメトキシド、カリウムt-ブトキシド等を挙げることができる。これらの触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

溶媒としては、原料であるヒドロキシル基含有アダマンチル（メタ）アクリレート類の溶解度が、反応温度において、0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上のものである。溶媒量は反応混合物中のヒドロキシル基含有アダマンチル（メタ）アクリレート類の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。この際、ヒドロキシル基含有アダマンチル（メタ）アクリレート類が懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。また、使用前に溶媒中の水分を取り除くことが望ましい。具体的には、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を

単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0028】

反応温度については、通常、 $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、 $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で $0.01 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲が採用される。この範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常圧 $\sim 1 \text{ MPa}$ の範囲である。

反応時間については、通常、1分 \sim 24時間、好ましくは30分 \sim 6時間の範囲である。

【0029】

また、本発明の製造方法においては、反応終了液から反応生成物を分離し、次いで、該反応生成物に、その中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒を加え、生成する副生重合物の沈殿を除去することによって副生物と分離することができる。その場合、貧溶媒として、メタノール、エタノール、ジエチルエーテルなどが使用でき、なかでもメタノールが好ましい。

具体的には、反応終了液に水を加えて、メタンスルホンハライドを失活させたのち、溶媒を留去し、残液を洗浄して触媒を除去する。次いで、残液中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒、例えばメタノールを加え、該副生重合物を沈殿させ、これをろ過などの手段により除去したのち、貧溶媒を留去させる。次に、貧溶媒留去後の残渣を、例えばエーテル系溶媒を用いて再結晶することにより、目的のアダマンタン誘導体を高純度で得ることができる。

目的とする反応生成物の精製については、蒸留、晶析、カラム分離などが採用可能であり、生成物の性状と不純物の種類により精製方法を選択すればよい。

【0030】

(2) 第2工程（エーテル化工程）

一般式(V)で表されるアルコールは、 R^1 として前記に述べたものが使用できるが、本願発明の新規物質としての利用価値の点で *tert*-ブチルアルコール、*tert*-ペンチルアルコール、*tert*-ヘキシルアルコールなどの第3級アルコールが好ましい。仕込み割合については、第1工程で得られたアルカンスルホンオキシ体1モルに対して1 \sim 1.5モルの範囲であればよい。

【0031】

この反応において、一般に触媒として塩基が使用され、必要により溶媒が使用される。

塩基として、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメトキシド、カリウム *t*-ブトキシド等を挙げることができる。これらの触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】

溶媒としては、アルカンスルホンオキシ体の溶解度が、反応温度において、0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上のものである。溶媒量は反応混合物中のアルカンスルホンオキシ体の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。この際、アルカンスルホンオキシ体類が懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。また、使用前に溶媒中の水分を取り除くことが望ましい。具体的には、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0033】

反応温度については、通常、 $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で $0.01 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲が採用される。この範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常圧 $\sim 10 \text{ MPa}$ の範囲である。

反応時間については、通常、 $1 \sim 48$ 時間の範囲である。

【0034】

目的化合物の精製分離については、未反応のアルカンスルホニルオキシ体を、炭酸水素ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で加水分解して一般式 (I) に相当するアルコール体に変え、該アルコール体をシリカゲル等に吸着させて行うことができる。

得られた化合物の同定は、ガスクロマトグラフィー (GC)、液体クロマトグラフィー (LC)、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS)、核磁気共鳴分光法 (NMR)、赤外分光法 (IR)、融点測定装置などを用いて行うことができる。

【実施例】

【0035】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

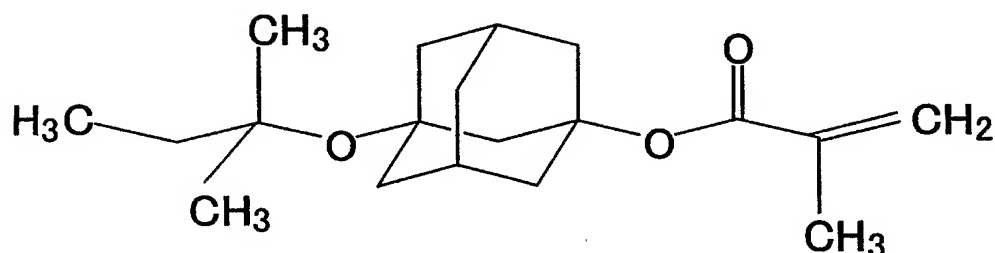
【0036】

実施例 1

構造式

【0037】

【化 7】



【0038】

で表される 3-tert-pentyl-1-oxiranecarboxylate 1-adamantyl methacrylate の合成

(1) スルホニル化反応

2 リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル メタクリレート (アダマンテート HM、出光石油化学社製) 118.16 g (500 mmol)、乾燥したトリエチルアミン 104.5 mmol (750 mmol) 及び乾燥したテトラヒドロフラン 1 L を加え、氷浴で 0°C に冷却して攪拌した。ここにメタンスルホニルクロライド 46.4 mmol (600 mmol) を加え、5 分間攪拌し、ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、転化率 92.6% 、選択率 99.8% で 3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。そこに、水 50 mmol を加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させ、エバポレーターでテトラヒドロフランを除去した。それを 2 リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル 600 mmol 、水 550 mmol を 2 回加えて 2 度水洗し、トリエチルアミン塩、ポリマー 1.01 g を除去した。無水硫酸マグネシウム 12.0 g (100 mmol) を加え、脱水した後、ろ過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析及び GPC 分析をおこなったところ、収量が 156.26 g 、純度が 91.3% (GC)、 97.8% (GPC) で 3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。

【0039】

(2) エーテル化反応

2リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに(1)で得られたものを入れ、乾燥した2-メチル-2-ブタノール750.0ミリリットル(6,849ミリモル)及び乾燥した1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)80.0ミリリットル(535ミリモル)、メトキノン0.30g(2,000質量ppm)を加え、攪拌した。オイルバスの温度を120℃に設定し、36時間還流した。また、6時間ごとにメトキノン0.03g(200質量ppm)を逐次添加した。ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、転化率86.9%、選択率99.8%で目的物が得られていることがわかった。転化していない、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチルメタクリレートと3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートにするために、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ミリリットルを加え、攪拌し、60℃で8時間攪拌した。エバポレーターで2-メチル-2-ブタノールを除去した。それを2リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル600ミリリットル、水550ミリリットルを2回加えて2度水洗し、DBU塩を除去した。無水硫酸マグネシウム12.0g(100ミリモル)を加え、脱水した後、ろ過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレーターでジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、収量149.1g、純度80.7%で目的物が得られていることがわかった。それをn-ヘキサン1リットルに溶かし、それをシリカゲル100gに3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートを吸着させて、ろ過、脱色した。エバポレーターでn-ヘキサンを除去し、無色透明液体81.0gを得た。ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、99.8%の純度で目的物が得られていることを確認した。以下、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及びGC-MSの各データを示した。

【0040】

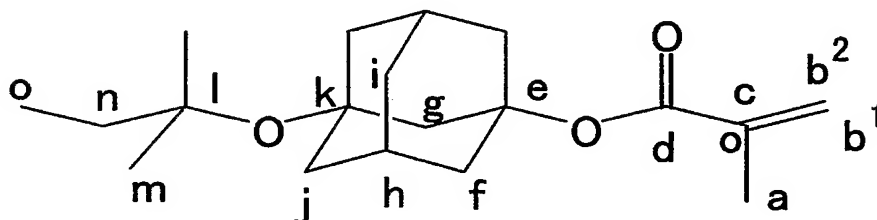
・核磁気共鳴分光法(NMR): CDCl_3

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz): 0.85 (t, $J=7.7\text{ Hz}$, 3H, o), 1.21 (s, 6H, m), 1.43 (q, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H, n), 1.48 (m, 2H, h or i), 1.80 (br-s, 4H, f or j), 1.85 (s, 3H, a), 1.97 (d, $J=11.5\text{ Hz}$, f or j), 2.08 (d, $J=11.9\text{ Hz}$, f or j), 2.20 (s, 2H, g), 2.25 (s, 2H, h or i), 5.43 (s, b^1), 5.96 (s, b^2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126MHz): 8.62 (o), 18.27 (a), 29.04 (h or m), 31.39 (m or h), 35.07 (g or i or n), 37.49 (g or i or n), 40.06 (f or j), 43.90 (j or f), 48.96 (g or i or n), 73.35 (e or k or l), 76.42 (e or k or l), 81.54 (e or k or l), 124.31 (b), 137.85 (c), 166.28 (d)

【0041】

【化8】



【0042】

・ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS): EI

291 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 0.05%), 219 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$, 100%), 133 (25.6%), 69 (98.6%), 41 (26.1%)

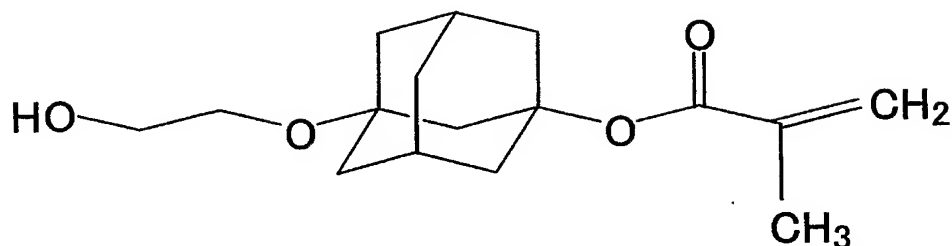
【0043】

実施例 2

構造式

【0044】

【化9】



【0045】

で表される 3-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-アダマンチル メタクリレートの合成
(1) スルホン化反応

2 リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル メタクリレート (アダマンテート HM、出光石油化学社製) 118.16 g (500 ミリモル)、乾燥したトリエチルアミン 104.5 ミリリットル (750 ミリモル) 及び乾燥したテトラヒドロフラン 1 リットルを加え、氷浴で 0℃ に冷却して攪拌した。ここにメタンスルホンクロライド 46.4 ミリリットル (600 ミリモル) を加え、5 分間攪拌し、ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、転化率 92.6%、選択率 99.8% で 3-メタンスルホンオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。そこに、水 50 ミリリットルを加え、未反応のメタンスルホンクロライドを失活させ、エバポレータでテトラヒドロフランを除去した。それを 2 リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル 600 ミリリットル、水 550 ミリリットルを 2 回加えて 2 度水洗し、トリエチルアミン塩、ポリマー 1.01 g を除去した。無水硫酸マグネシウム 12.0 g (100 ミリモル) を加え、脱水した後、ろ過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレータしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及び GPC 分析をおこなったところ、収量が 156.26 g、純度が 91.3% (GC)、97.8% (GPC) で 3-メタンスルホンオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。

それにジエチルエーテル 100 ミリリットルを加え、0℃ に冷却し再結晶をおこなったところ、白色固体 115.13 g を得た。ガスクロマトグラフィー分析及び GPC 分析をおこなったところ、純度が 99.1% (GC)、98.9% (GPC) で 3-メタンスルホンオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。

【0046】

(2) エーテル化反応

2 リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに (1) で得られたものを入れ、乾燥したエチレングリコール 1100.0 ミリリットル (19725 ミリモル) 及び乾燥したトリエチルアミン 76.0 ミリリットル (545 ミリモル) を加え、攪拌した。オイルバスの温度を 80℃ に設定し、2 時間加熱した。ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、転化率 99.9%、選択率 99.8% で目的物が得られていることがわかった。反応液を 2 リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル 600 ミリリットル、水 200 ミリリットルを加えて有機層への抽出をおこない、1 N 希塩酸 700 ミリリットルを加えて水洗し、さらに、水 700 ミリリットルを加えて水洗し、トリエチルアミン塩を除去した。無水硫酸マグネシウム 12.0 g (100 ミリモル) を加え、脱水した後、ろ過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレータしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及び GPC 分析をおこなったところ、収量 91.96 g、純度 99.5% (GC)、99.4% (GPC) で目的物が得られていることを

確認した。以下、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、GC-MS 及び融点の各データを示した。

【0047】

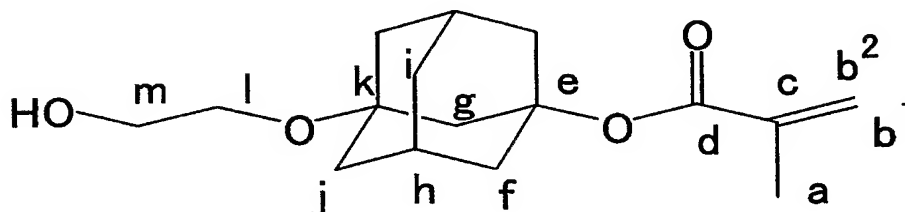
・核磁気共鳴分光法 (NMR) : CDCl_3

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) : 1.52 (d, $J=12.8\text{ Hz}$, 2H), 1.60 (d, $J=12.8\text{ Hz}$, 2H), 1.70 (d, $J=11.3\text{ Hz}$, 2H), 1.78 (d, $J=11.3\text{ Hz}$, 2H), 1.89 (s, 3H, a), 2.05 (d, $J=11.3\text{ Hz}$, 2H), 2.13 (d, $J=11.2\text{ Hz}$, 2H), 2.17 (s, 2H, g), 2.36 (br-s, 2H), 2.48 (q, $J=4.0\text{ Hz}$, 1H), 3.54 (t, $J=4.6\text{ Hz}$, 2H, l), 3.68 (q, $J=5.0\text{ Hz}$, 2H, m), 5.49 (q, $J=1.5\text{ Hz}$, b¹), 5.96 (s, b²)

$^{13}\text{C-NMR}$ (127 MHz) : 18.18 (a), 30.84 (h), 34.97 (i), 40.04 (f or j), 40.40 (j or f), 45.11 (g), 61.48 (l or m), 62.06 (m or l), 74.28 (k), 81.19 (e), 124.54 (b), 137.59 (c), 166.28 (d)

【0048】

【化10】



【0049】

・ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) : EI

281 ($\text{M}^+ + 1$, 0.02%), 280 (M^+ , 0.16%), 263 (0.05%), 262 (0.26%), 220 (11.0%), 219 (40.3%), 195 (8.7%), 194 (37.1%), 134 (24.0%), 133 (21.7%), 69 (100%)

・融点: DSC

50.0 ~ 54.5 °C

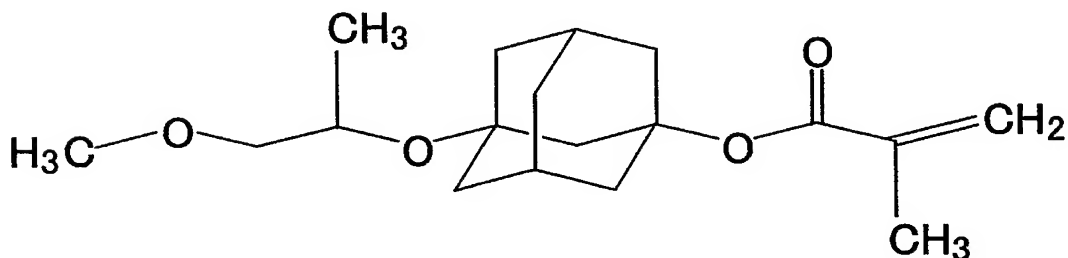
【0050】

実施例 3

構造式

【0051】

【化11】



【0052】

で表される 3-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)-1-アダマンチル メタクリレート の合成

(1) スルホニル化反応

実施例 2 と同様にして、純度が 99.1% (GC)、98.9% (GPC) で 3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートを得た。

(2) エーテル化反応

2 リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに (1) で得られたものを入れ、乾燥した 1-メトキシ-2-プロパノール 1100.0 ミリリットル (11254 ミリモル) 及び乾燥したトリエチルアミン 76.0 ミリリットル (545 ミリモル) を加え、攪拌した。オイルバスの温度を 80℃ に設定し、2 時間加熱した。ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、転化率 99.8%、選択率 99.8% で目的物が得られていることがわかった。反応液を 2 リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル 600 ミリリットル、水 200 ミリリットルを加えて有機層への抽出をおこない、1 N 希塩酸 700 ミリリットルを加えて水洗し、さらに、水 700 ミリリットルを加えて水洗し、トリエチルアミン塩を除去した。無水硫酸マグネシウム 12.0 g (100 ミリモル) を加え、脱水した後、ろ過により、硫酸マグネシウムを除去した。

それをエバポレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及び GPC 分析をおこなったところ、収量 106.40 g、純度 99.6% (GC)、99.5% (GPC) で目的物が得られていることを確認した。以下、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及び GC-MS の各データを示した。

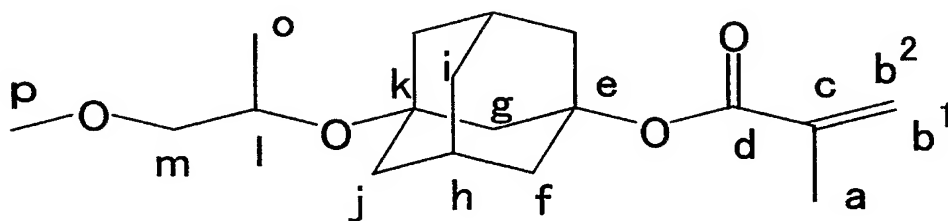
【0053】

・核磁気共鳴分光法 (NMR) : CDCl_3

^1H -NMR (500 MHz) : 1.21 (o), 1.48 (m, 2H, h or i), 1.80 (b r - s, 4H, f or j), 1.85 (s, 3H, a), 1.97 (d, f or j), 2.08 (d, f or j), 2.20 (s, 2H, g), 3.24 (s, 3H, p), 3.34 (l), 3.50 (m), 5.43 (s, b¹), 5.96 (s, b²)
 ^{13}C -NMR (127 MHz) : 17.7 (o), 18.3 (a), 29.0 (h), 37.5 (g or i), 40.1 (f or j), 43.9 (j or f), 49.0 (g or i), 54.2 (p), 67.9 (l), 75.4 (e or k), 76.42 (e or k), 80.6 (m), 124.3 (b), 137.9 (c), 166.3 (d)

【0054】

【化 12】



【0055】

・ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) : EI

263 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$, 11.1%), 220 (16.7%), 219 (100%), 133 (25.3%), 73 (12.2%), 69 (99.4%), 45 (10.4%), 41 (19.9%)

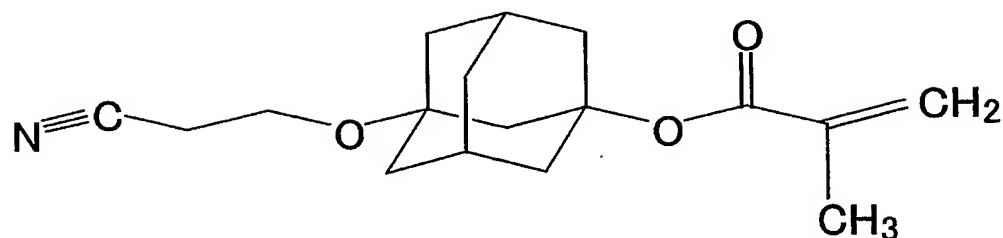
【0056】

実施例 4

構造式

【0057】

【化13】



【0058】

で表される 3-(2-シアノエトキシ)-1-アダマンチル メタクリレートの合成

(1) スルホニル化反応

実施例 2 と同様にして、純度が 99.1% (GC)、98.9% (GPC) で 3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートを得た。

(2) エーテル化反応

2 リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに (1) で得られたものを入れ、乾燥した 3-ヒドロキシプロピオニトリル 1100.0 ミリリットル (16110 ミリモル) 及び乾燥した トリエチルアミン 76.0 ミリリットル (545 ミリモル) を加え、攪拌した。オイルバスの温度を 80℃ に設定し、2 時間加熱した。ガスクロマトグラフィー分析をおこなったところ、転化率 99.8%、選択率 99.8% で目的物が得られていることがわかった。反応液を 2 リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル 600 ミリリットル、水 200 ミリリットル を加えて有機層への抽出をおこない、1 N 希塩酸 700 ミリリットル を加えて水洗し、さらに、水 700 ミリリットル を加えて水洗し、トリエチルアミン塩を除去した。無水硫酸マグネシウム 12.0 g (100 ミリモル) を加え、脱水した後、ろ過により、硫酸マグネシウムを除去した。

それをエバポレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及び GPC 分析をおこなったところ、収量 95.9 g、純度 98.5% (GC)、99.0% (GPC) で目的物が得られていることを確認した。以下、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及び GC-MS の各データを示した。

【0059】

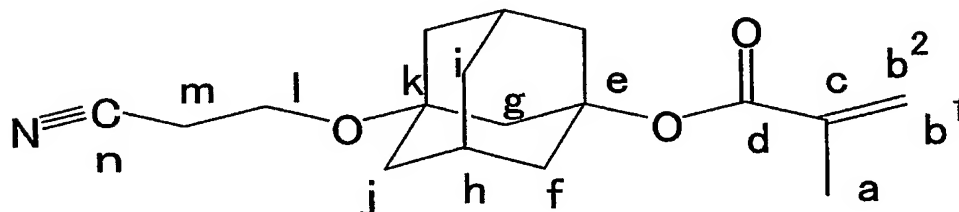
・核磁気共鳴分光法 (NMR) : CDCl_3

^1H -NMR (500 MHz) : 1.48 (m, 2H, h or i), 1.80 (br s, 4H, f or j), 1.85 (s, 3H, a), 1.97 (d, f or j), 2.08 (d, f or j), 2.20 (s, 2H, g), 2.58 (m), 3.74 (l), 5.43 (s, b^1), 5.96 (s, b^2)

^{13}C -NMR (127 MHz) : 19.6 (m), 18.3 (a), 29.0 (h), 37.5 (g or i), 40.1 (f or j), 43.9 (j or f), 49.0 (g or i), 61.0 (l), 75.4 (e or k), 76.42 (e or k), 117.7 (n), 124.3 (b), 137.9 (c), 166.3 (d)

【0060】

【化14】



【0061】

・ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) : EI
290 ($M^+ + 1$, 0.18%), 289 (M^+ , 1.4%), 204 (43.1%),
203 (100%), 148 (76.9%), 135 (39.3%),
92 (78.3%), 69 (88.6%), 41 (69.9%)

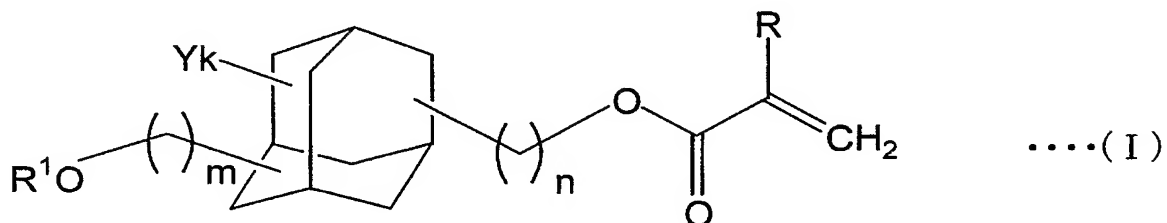
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (I) で表される構造を有するアダマンタン誘導体、及び対応するアダマンタン化合物のアルコール体を、アルカンスルホニルオキシ体に誘導し、次いで、アルコールと反応させて、前記アダマンタン誘導体を製造する方法である。

【化 1】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。R¹は炭素数1～10のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0又は1の整数を示す。)

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成16年12月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004-218686
【承継人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
 【援用の表示】 特許第 1 8 7 3 6 2 9 号 (他 9 8 件) に関する「合併による移転
 登録申請書」 (平成 1 6 年 9 月 3 0 日提出)
【包括委任状番号】 0000937

特願 2 0 0 4 - 2 1 8 6 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 6 5 7]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 6 月 3 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号
氏 名	出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 4 - 2 1 8 6 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社